

SOLAR CELL

Publication number: JP1132173 (A)

Publication date: 1989-05-24

Inventor(s): YAMAGATA KENJI; KUMOMI HIDEYA; TOKUNAGA HIROYUKI;
ARAO KOZO +

Applicant(s): CANON KK +

Classification:

- **international:** H01L31/04; H01L31/04; (IPC1-7): H01L31/04

- **European:**

Application number: JP19880210358 19880824

Priority number(s): JP19880210358 19880824; JP19870209456 19870824

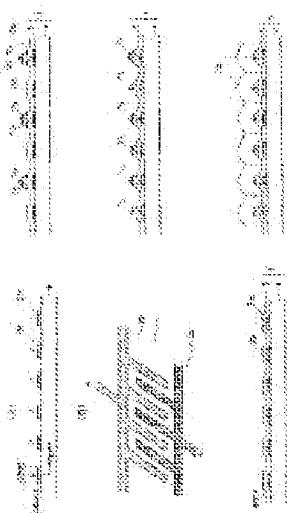
Also published as:

JP2667218 (B2)

Abstract of JP 1132173 (A)

PURPOSE: To obtain a high-efficiency solar cell whose photodetecting face has a low-reflectance surface structure without using a single-crystal substrate and without a need for a complicated process such as an etching operation or the like by a method wherein the surface which has been formed on the basis of a specific nucleation face and which is composed of a semiconductor crystal of a mountain-shaped facet is used for a photodetecting face.

CONSTITUTION: This solar cell is composed of a semiconductor crystal 7A which has been formed on a non-nucleation face 5, whose nucleation density is sufficiently large, which has been formed on the basis of a nucleation face of a microscopic surface area so as to generate only a single nucleus and whose surface is a mountain-like facet; a photodetecting face is formed on the mountain-like facet surface. For example, first electrodes 2a and second electrodes 2b are formed to be comb-shaped on a substrate 4; an insulating film 5 is deposited; after that, contact holes are made only in the first electrodes 2a; n<+> type Si single crystals 7a are grown from the first electrodes 2a; SiO₂ films 5b are formed on their surface. Then, contact holes are made in the SiO₂ film 5 on the second electrodes 2b; p-type Si single crystals 7b are grown; after that, an oxide film 5a is removed; i-type semiconductor crystals are grown; an Si single-crystal 7A is obtained.



Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

⑫ 公開特許公報 (A)

平1-132173

⑬ Int.Cl.⁴
H 01 L 31/04識別記号
厅内整理番号
B-6851-5F

⑭ 公開 平成1年(1989)5月24日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 太陽電池

⑯ 特願 昭63-210358

⑰ 出願 昭63(1988)8月24日

優先権主張 ⑲ 昭62(1987)8月24日 ⑳ 日本(JP) ㉑ 特願 昭62-209456

㉒ 発明者 山方 憲二	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
㉒ 発明者 雲見 日出也	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
㉒ 発明者 德永 博之	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
㉒ 発明者 荒尾 浩三	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
㉓ 出願人 キヤノン株式会社	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
㉔ 代理人 弁理士 福森 久夫		

明和田香

1. 発明の名称

太陽電池

2. 特許請求の範囲

(1) 非核形成面に設けられた、該非核形成面よりも核形成密度が十分大きく、かつ、单一の核だけが発生する程度に微小な表面積の核形成面に基づき形成された表面が山型ファセット状の半導体結晶からなり、該山型ファセット状の表面が受光面を形成していることを特徴とする太陽電池。

(2) 上部電極は山型ファセットの谷部に設けられた請求項1に記載の太陽電池。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、太陽電池に関し、より詳細には、エネルギー変換効率が良好な集光タイプの太陽電池に係る。

方法に関する。

〔従来技術〕

太陽電池に関する大きな技術的課題であるエネ

ルギー変換効率の向上に向けて従来いろいろな方策が試みられてきた。

ひとつには太陽電池の機能部分をなす半導体の結晶性の向上がある。即ち非晶質よりは多結晶、多結晶よりは単結晶たることが望ましい。しかしながら半導体単結晶基板を用いることは、大面积化及び低成本の点で不利である。

一方、太陽電池受光面の反射率の低減もエネルギー変換効率の向上に有効である。そこで、受光面表面に MgF_2 や TaO_x からなる反射防止膜を設ける方法が用いられている。それでも受光面表面は平坦鏡面なので、幾分の反射は避け難い。そのため、textured surface あるいは black surface と言われる、第1図に示す断面形状の受光面を有する、いわゆる集光タイプの太陽電池が提案されている。第1図のような表面構造の受光面に光が入射した場合、ひとつの面で反射された光は隣接する面では反射されないので全体として反射が低減する。しかるに、従来、集光タイプの太陽電池としては、基板として Si 単結晶基板を

用い、その表面をエッチングしたものが用いられていた。ところがこのような表面加工を施すには、たとえば Si (100) 面に対して選択エッチングをする必要がある。すなわち、従来の集光タイプの太陽電池では、エッチングの工程が増えてしまう為にこのような表面処理の適用は制限される。さらに、基板として Si 単結晶基板を用いなければならないため、基板温度の上昇に伴ない太陽電池の機能が低下してしまう。そこで、基板として任意の基板を選択しうる集光タイプの太陽電池の出現が望まれていた。

本発明は上記従来技術に鑑み、単結晶基板を用いることなく、受光面上に上記の如き表面構造をもった高効率の太陽電池を提供することを目的とする。

また発明はこの様な太陽電池を製造するに際し、エッチングなどの複雑な工程は必要としない太陽電池を提供することを目的とする。

[問題点を解決するための手段]

上記問題点は、非核形成面に設けられた、該非

て、適当な堆積条件によって適当な材料から成る薄膜の堆積を行うと、堆積物 3 は薄膜 2 上にのみ成長し、基体 1 の非核形成面 5 上には成長しないという現象が生じさせることができ。この現象を利用することで、自己整合的に成形された堆積物 3 を成長させることができ、従来のようなレジストを用いたリソグラフィ工程の省略が可能となる。

このような選択的堆積法を行うことができる材料としては、例えば、基板 1 として SiO₂、薄膜 2 として Si, GaAs, Si₃N₄、そして堆積させる堆積物 3 として Si, W, GaAs, InP 等がある。

なお、第 3 図は、SiO₂ の表面と Si₃N₄ の表面とを例とし、それらの核形成密度の経時変化を示すグラフである。

同グラフが示すように、堆積を開始して間もなく SiO₂ 上での核形成密度は 10³ cm⁻² 以下で飽和し、20 分後でもその値はほとんど変化しない。それに対して Si₃N₄ 上では、約

核形成面よりも核形成密度が十分大きく、かつ、単一の核だけが発生する程度に微小な表面積の核形成面に基づき形成された、表面が山型ファセット状の半導体結晶からなり、該山型ファセット状の表面が受光面を形成していることを特徴とする太陽電池によって解決される。

[作用]

本発明の大きな特徴の 1 つは、選択的堆積法原理を利用している点である。

ここで基体として板状体（即ち基板）を用いた場合の選択的堆積法の一般的な原理について説明する。

選択的堆積法とは、表面エネルギー、付着係数、脱離係数、表面拡散速度等という薄膜形成過程での核形成を左右する因子の材料間での差を利用して、基板上に選択的に薄膜を形成する方法である。第 2 図 (A) および (B) は選択堆積法の説明図である。まず同図 (A) に示すように、基板上に基板 1 と上記因子の異なる材料から成る核形成面となる薄膜 2 を所望部分に形成する。そし

$4 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ で一旦飽和し、それから 10 分ほど変化しないが、それ以降は急激に増大する。なお、この測定例では、SiCl₄ ガスを H₂ ガスで希釈し、圧力 175 Torr、温度 1000 °C の条件下で CVD 法により堆積した場合を示している。他に SiH₄, SiH₂Cl₂, SiHCl₃, SiF₄ 等を反応ガスとして用いて、圧力、温度等を調整することで同様の作用を得ることができる。また、真空蒸着でも可能である。

この場合、SiO₂ 膜上の核形成はほとんど問題とならないが、反応ガス中にたとえば HCl ガス等のエッチングガスを添加することで、SiO₂ 膜上での Si の堆積を皆無にすることができる。このような現象は、SiO₂ および Si₃N₄ の材料表面の、たとえば Si に対する吸着係数、脱離係数、表面拡散係数等の差によるところが大きいが、Si 原子自身によって SiO₂ が反応し、蒸気圧が高い一酸化シリコンが生成されることで

SiO_2 自身がエッティングされ、 Si_3N_4 上ではこのようなエッティング現象は生じないということも選択堆積を生じさせる原因となっていると考えられる (T.Yonehara,S.Yoshihara,S.Miyazawa
Journal of Applied Physics 53, 6839, 1982).

このように堆積面の材料として例えば SiO_2 および Si_3N_4 を選択し、堆積材料として Si を選択すれば、同グラフに示すように十分に大きな核形成密度差を得ることができる。なお、ここでは堆積面の材料として SiO_2 が望ましいが、これに限らず、 SiO_x であっても核形成密度差を得ることができる。

もちろん、これらの材料に限定されるものではなく、核形成密度の差が同グラフで示すように核の密度で 10^2 倍以上あれば十分であり、後に例示するような材料によっても充分な選択堆積を行うことができる。

この核形成密度差を得る他の方法としては、
 SiO_2 上に局所的に Si や N 等をイオン注入し
 て過剰に Si や N 等を有する領域を形成してもよ

4は任意基板である。6のseedは单一の核だけが発生・成長する程度に微小な表面積、すなわち、径では $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度、面積では $1 \sim 4 \mu\text{m}^2$ 程度の大きさであることが好ましい。次に、第4図(B)はseed 6上に单一の核から、島状の単結晶が成長した初期状態の図である。この堆積は通常のエピタキシャル装置を用いて行われ、ソースガスとしては SiCl_4 , SiHCl_3 , SiH_2Cl_2 , SiH_4 等が可能であることは前述したとおりである。

ちなみに、HCl 添加ガスは Si のエッチングの効果があり、流量によって核形成密度のコントロールができる。seed 6 が $2 \mu\text{m}$ 角のとき、流量比 (ℓ/min) SiHzCl₂ : HCl : H₂ = 1.2 : 1.6 : 100、温度 960°C、圧力 150 Torr が適当であった。上の条件で成長させると島状の単結晶 7 は全て単結晶となる。

次に第4図(C)は島状の単結晶7を選択的に成長させたものである。すなわち、たとえば、

い。又、 SiO_2 薄膜から Si_3N_4 膜を微小に露出したものでもよい。

以上は選択堆積法の説明であるが、堆積面の材料より核形成密度の十分大きい異種材料を単一の核だけが成長するように十分微細に形成することによって、その微細な異種材料の存在する箇所だけに単結晶を選択的に形成させる方法（選択核形成法）が本題出題人より提案されている。

なお、単結晶の選択的成長は、堆積表面の電子状態、特にダングリングボンドの状態等にも左右されると考えられる。また、核形成密度の低い材料（例えば SiO_2 ）はバルク材料である必要はなく、任意の材料や基板等の表面のみに形成されて上記堆積面を成していればよい。

第4図はその概念図である。第4図(A)は第2図(A)と同様に核形成密度の小さな材料よりなる非核形成面5の上に微細にバーニングされた核形成密度の大きな材料よりなる種子結晶(seed)6を配したものである。この時前記と同様に5は SiO_2 、6は Si_3N_4 でよい。

上の条件で堆積を行えば、非核形成面（ SiO_2 膜）5 上には新しい核が発生せずに島状の単結晶 7 のみが成長して大きな単結晶となる。この大きな単結晶を本明細書では以下単結晶体と称する。このとき第4図（C）に見られるように単結晶体 7 は特有な結晶外形（ファセット）を有する。従って成長した単結晶体 7 A 上に素子を形成する場合には第4図（D）のように上部をラッピング等の方法で平坦化する場合がある。

しかるに、本発明では、このファセットを有効に利用しようとするものである。

上記の如き方法で任意基板の堆積面上に島状の单結晶を選択的に成長させた場合、その单結晶は、特定のファセット面で囲まれる。これは表面エネルギーと成長速度の異方性から生ずるものと考えられる。したがって 1 つの单結晶の外形は第 1 3 図に示すような山型をなすことになる。そこで微細な核形成面を互いに充分な距離だけで離して 2 次元マトリクス状に堆積面上に配し、それらからそれぞれ成長した山型の单結晶が互いの粒界

を接するようになるまで成長させるから、表面加工を施すことなく、第2図に示すような表面構造を自動的に得ることができる。

[実施態様例]

(第1実施態様例)

第6図から第10図に基き本発明の第1実施態様例を説明する。

第6図に示すように、任意基板4の上に、金属をスパッタ蒸着し、その後バターニングしてn型半導体用の電極(第1電極)2aとp型半導体用の電極(第2電極)2bを樹型に形成する。電極15a, 15b間の距離は所望する半導体結晶の大きさに合せ適宜決定すればよい。

なお、任意基板は例えば石英、アルミナ、セラミックス、ガラス等の絶縁物よりなり、ある程度の耐熱性を有するものならばよい。また、電極の材質としては、例えば、Mo, Al, Cu, W等の核形成密度が高いものを用いればよい。また、第1電極と第2電極とは同じ材質により形成してもよいし、異なる材質により形成してもよい。

度の低いSiO₂膜5aがあるので、p型電極上ののみで核形成が生じる

次いで第2の半導体結晶であるp型Si単結晶7bを成長させる。

次に、第10図に示すように、n⁺型の島状の単結晶表面の酸化膜5aを適宜のエッチング液、例えばHF溶液でエッチングし、再び、島状のSi単結晶面を露出させる。それからこのn⁺型結晶とp型結晶を核形成面としてi型半導体結晶を成長させ、Siの単結晶体7A(i型半導体)を得る。成長を続けると結晶同士が隣接したところで結晶粒界が形成され、第10図のようにファセットが現れる。

(第2実施態様例)

本発明の第2実施態様例を第11～13図を用いて説明する。

まず第11図に示すように例えばアルミナ基板4の全面に例えばAl, Mo, Cu, W等の金属材料をスパッタ蒸着し、次いでバターニングを行うことにより下部電極(第2電極)2bを形成す

る。次に、第7図に示すように、例えばSiO₂よりなる絶縁膜を基板4及び電極2a, 2b上に堆積し、一方の電極(本例ではn型電極2a)の上にのみコンタクトホールを開け電極2aを露出させる。この時露出した電極2aが核形成密度の高い核形成面となり、絶縁膜5が核形成密度の低い面、すなわち非核形成面となる。

次いで、第8図に示すように選択的核形成法を用いてn型電極から導電型の第1の半導体結晶であるn⁺型Si単結晶7aを成長させる。

Si単結晶がある程度大きく成長したところで結晶形成処理を止め(このある程度大きくなつた結晶を島状の単結晶という)、この島状のSi単結晶の各表面を熱酸化し、その表面にSiO₂膜(この膜は非核形成面となる)5bを形成する。n型単結晶Siの大きさは任意であるが、約5～6μmが好ましい。

次に、第9図に示すように、p型電極上のSiO₂膜5に、コンタクトホールを開ける。この時n⁺型の島状単結晶Siの表面には核形成密

度の低いSiO₂膜5aがあるので、p型電極上ののみで核形成が生じる

また下部電極2bの材料もAl, Moのほか、W, Cu等の核形成密度の高いものであればよい。

第11図の構成においてSiO₂膜5上ではSi核形成密度が小さく、これが非核形成面(ND_S)となる。一方、Al, Mo等の金属材料はSiO₂上よりもSiの核形成密度が大きいのでこれが核形成面(ND_L)となる。

次いで、例えば熱CVD法により、例えばSiの結晶形成処理を施せば、第12図に示すとおり、下部電極2b上のみにSi単結晶の核が発生し、その核から島状単結晶7bが成長する。

なお、この際適宜の元素をドーピングすれば所望の導電型の半導体結晶を形成することができる。

次に、島状単結晶7 bとは反対導電型の結晶を形成するためにドーパントを変え、単結晶体7 Aを形成する（第13図参照）。

なお、第13図に示される多結晶体の、例えば粒界部分に柳型電極8を蒸着し、上部電極（第1電極）2 aを形成すれば太陽電池が形成される。

[実施例]

(第1実施例)

まず第6図はセラミックガラスからなる基板4の上に、Al金属をスパッタ蒸着し、その後バーニングしてn型半導体用の電極（第1電極）2 aとp型半導体用の電極（第2電極）2 bを柳型に形成した。第6図（A）は側断面図、第6図（B）は斜視図である。pはp型電極、nはn型電極を示す。また、電極15 a, 15 b間の距離は中心間距離で40 μmとし、電極の幅は20 μm、厚さ0.6 μmとした。

次に、第7図に示すように、SiO₂よりなる絶縁膜5をCVD装置を用いて500 Å厚に

した。

次に、第9図に示すように、p型電極上のSiO₂膜5に電極2 aの場合と同じように2 μmのコンタクトホールを開けた。そして、n⁺型Si単結晶7 aを成長させたのと同じ条件で、第2の半導体結晶であるp型Si単結晶7 bを成長させた。但し、ドーパントガスとしてPH₃の代りにBH₃を用いてある。この時n⁺型の島状Si単結晶の表面には核形成密度の低いSiO₂膜5 aがあるので、n型Si単結晶には形成しない。

次に、第10図に示すように、n⁺型の島状のSi単結晶表面の酸化膜5 aをHF溶液でエッチングして除去し、再び島状のSi単結晶面を露出させる。それからこのn⁺型Si単結晶とp型Si単結晶を種としてi型半導体結晶を形成し、Siの単結晶体7 A（i型半導体）を得た。形成の条件は、ガス流量比SiH₂Cl₂:HCl:H₂=1.2:2.0:100、形成温度920°C、圧力150 Torrとした。成長を続けたと

堆積し、n型電極にのみコンタクトホールを開けた。コンタクトホールはRIE（Reactive Ion Etching）装置を用い2 μm角の大きさとした。

次いで、第8図に示すように選択的核形成法を用いてn型電極上に導電型の第1の半導体結晶であるn⁺型Si単結晶7 aを成長させた。ここでn型Si単結晶の形成は、ソースガスとしてSiH₂Cl₂、HCl、H₂の混合ガスを用い、SiH₂Cl₂:HCl:H₂=1.2:1.4:100の流量比(l/min)で流した。ドーパントガスとしてPH₃を用いた。また、温度900°C、圧力150 Torrで成長させた。

Si単結晶がある程度大きく成長したところで結晶形成処理を止め（このある程度大きくなつた結晶を島状の単結晶という）、この島状のSi単結晶の各表面を熱酸化し、その表面にSiO₂膜（この膜は非核形成面となる）5 bを形成した。Si単結晶の大きさは、本例では約5~6 μmと

ころ結晶同士が隣接したところで結晶粒界が形成された。その結果、第10図のようにファセットが現れた。このようにして形成した太陽電池は、AM1RY照射時に開放電圧0.62V短絡電流32 mA/cm²、フィルファクター0.8の電気特性を有していた。

本例に係る太陽電池は、入射面の開口率が100%なので、光の入射効率が極めて良好であった。

(第2実施例)

本発明の第2実施例を第11~13図を用いて説明する。まず第11図に示すようにアルミナ基板4の全面にMo膜を1 μm厚ほどスパッタ蒸着して、これを下部電極（第2電極）2 bとした。この上にSiO₂膜5をCVD法により1000 Å厚に堆積し、これにリソグラフィーとRIE装置によって50 μm間隔で2 μm角のコンタクトホールを2次元マトリクス状に設けた。

次にこの基板に熱CVD法によりSiを堆積したところ、第12図に示すとおり、Mo上ののみに

発生した Si 単結晶の核から島状単結晶 7 b が成長してその粒径が約 5 ~ 6 μm 程度になったところで成長を終えた。ただし、結晶成長条件は以下のとおりとした。

使用ガス : Si₂ HCl₂ (ソースガス)

BH₃ (ドーパントガス)

HCl (エッティングガス)

H₂ (キャリアガス)

ガス流量比 :

$$\begin{aligned} \text{Si}_2 \text{HCl}_2 : \text{HCl} : \text{H}_2 \\ = 1.2 : 1.6 : 100 (\text{l/min}) \end{aligned}$$

基板温度 : 900°C

なお、本例では、B をドープしてあるので、Si 単結晶は p 型となった。

次に、この上にドーパントガスとして PH₃ を使用し、第 1 の半導体結晶となる n 型 Si 単結晶体 7 A を選択的エピタキシャル成長により形成した(第 13 図)。すると、隣接する Si 単結晶体 7 A は互いに接し、結晶粒界 11 を形成する一方で、上部にはファセット面 10 が形成された。そ

れば任意の基板の使用が可能であるので、基板としてガラスのような大面積の基板を使用できるので安価である。

(b) 成長した単結晶体は、特有な外形であるファセット形をしているため、全反射角で入射する光線も、反射後、他の結晶面で吸収され、光吸収効率の高く、ひいては、変換効率の高い太陽電池が得られる。

(c) 従来の集光タイプの太陽電池は、基板温度の上昇により素子の機能が低下するが、本発明に係る太陽電池では、下地基板を任意に選択できることで、熱伝導性の良好な材質で放熱性の良い形状に加工した基板を用いることにより集光タイプで高変換効率の太陽電池が得られる。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、集光タイプの太陽電池の受光面を示す概念図である。第 2 図は選択的堆積法の概念を示す図である。第 3 図は核形成密度の時間依存性を示すグラフである。第 4 図は選択核形成法の概念を示す図である。第 5 図はファセット面を有す

して、n 型 Si 単結晶上に電極とのコンタクト用に PH₃ ガス濃度を高くした n⁺ 型 Si 単結晶層 9 を 1 μm 厚に形成した。結晶成長条件は、ガス流量比 Si₂ HCl₂ : HCl : H₂ = 1.2 : 1.6 : 100 (l/min)、形成温度 920°C、圧力 150 Torr とした。

最後に Si 単結晶体の粒界部分に Al の樹型電極 8 を蒸着により形成し、上部電極(第 1 電極) 2 a とした。このようにして形成された太陽電池のエネルギー変換効率を測定したところ、約 16% であり良好な値が得られた。これは従来の大面積、低コスト太陽電池であるアモルファスシリコン太陽電池に比べて著しく高い変換効率になっていいる。

【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、次のような数々の効果が得られる。

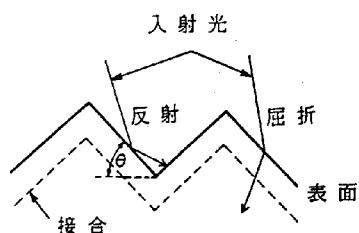
(a) 従来の単結晶太陽電池では基板がウエハに限られていたのに対し、本発明に係る太陽電池においては後工程のプロセス温度以上の耐熱性があ

る結晶を示す斜視図である。

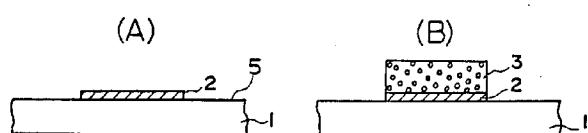
第 6 図乃至第 10 図は第 1 実施例を説明するための製造工程図である。第 11 図乃至第 13 図は第 2 実施例を説明するための製造工程図である。

1 … 基体、2 … 薄膜、2 a … 第 1 電極、2 b … 第 2 電極(下部電極)、3 … 堆積物、4 … 基板、5, 5 a, 5 b … 非核形成面、6 … seed (Si, N₄)、7 … 島状の単結晶、7 A … 単結晶体、7 a … 第 1 の半導体結晶、7 b … 第 2 の半導体結晶、11 … 結晶粒界。

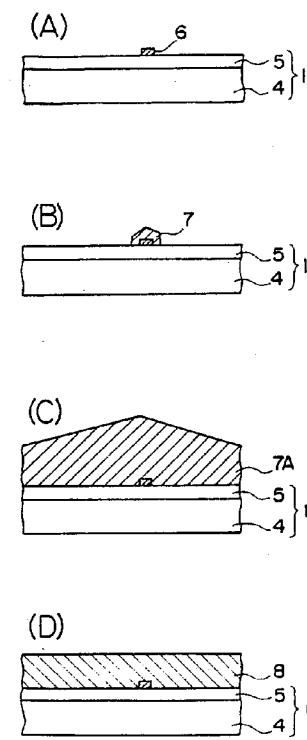
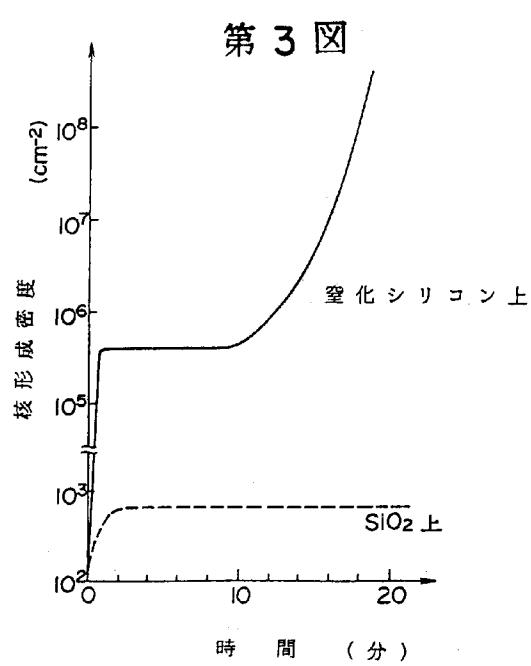
第1図



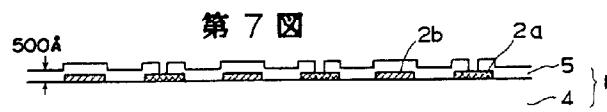
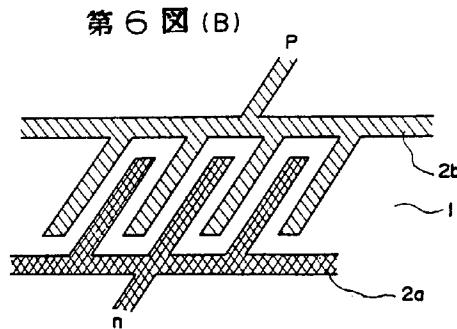
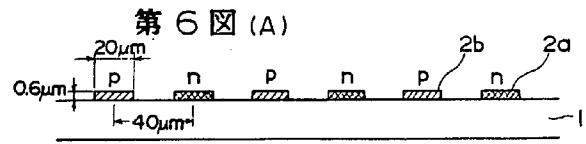
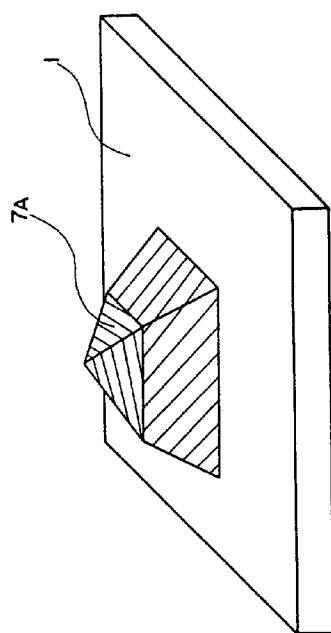
第2図



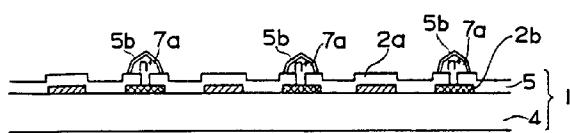
第4図



第5図



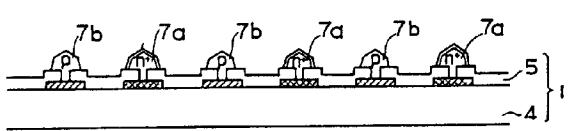
第8図



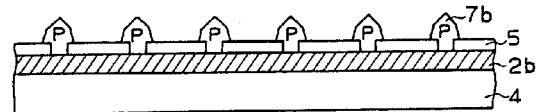
第11図



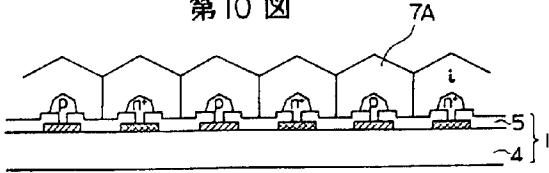
第9図



第12図



第10図



第13図

